

10 / 538755

10 JUN 2005

PCT/JP2004/002130

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

24. 2. 2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2003年 2月 27日

出願番号  
Application Number: 特願 2003-050417  
[ST. 10/C]: [JP 2003-050417]

出願人  
Applicant(s): 宇部日東化成株式会社

REC'D 13 APR 2004  
WIPO PCT

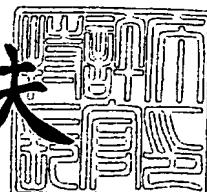
BEST AVAILABLE COPY

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 3月 25日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井 康夫



出証番号 出証特 2004-3024632

【書類名】

特許願

【整理番号】

NP-1871

【提出日】

平成15年 2月27日

【あて先】

特許庁長官 殿

【発明の名称】

ポリオルガノシロキサン粒子の製造方法およびシリカ粒子の製造方法

【国際特許分類】

C08G 77/06

C08L 83/04

【請求項の数】

6

【発明者】

【住所又は居所】 岐阜県岐阜市薮田西2丁目1番1号 宇部日東化成株式会社内

【氏名】

鈴木 太郎

【特許出願人】

【識別番号】 000120010

【氏名又は名称】 宇部日東化成株式会社

【代表者】 山本 森一郎

【代理人】

【識別番号】 100080850

【弁理士】

【氏名又は名称】 中村 静男

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006976

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9717249

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポリオルガノシロキサン粒子の製造方法およびシリカ粒子の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式 (I)



(式中、 $R^1$ は非加水分解性基であって、炭素数1～20のアルキル基、(メタ)アクリロイルオキシ基若しくはエポキシ基を有する炭素数1～20のアルキル基、炭素数2～20のアルケニル基、炭素数6～20のアリール基または炭素数7～20のアラルキル基、 $R^2$ は炭素数1～6のアルキル基、nは1～3の整数を示し、 $R^1$ が複数ある場合、各 $R^1$ はたがいに同一であっても異なっていてもよし、 $OR^2$ が複数ある場合、各 $OR^2$ はたがいに同一であっても異なっていてもよい。)

で表されるケイ素化合物を、触媒存在下で加水分解、縮合してポリオルガノシロキサン粒子からなるシード粒子を形成させた後、前記一般式 (I) で表されるケイ素化合物またはその加水分解物を含む水性溶液を添加して、前記シード粒子の成長反応を行いつつ、連続的あるいは一定時間おきに粒径を測定し、目的粒径に達した時点で反応を停止させることを特徴とするポリオルガノシロキサン粒子の製造方法。

【請求項2】 前記連続的あるいは一定時間おきに行われる粒径の測定が、反応溶液の一部を採取し、これと保護コロイド形成剤を接触させて反応溶液中の粒子に保護コロイドを形成させた後、コールター法で行われることを特徴とする請求項1に記載のポリオルガノシロキサン粒子の製造方法。

【請求項3】 ポリオルガノシロキサン粒子がポリメチルシルセスキオキサン粒子であることを特徴とする請求項1または2に記載のポリオルガノシロキサン粒子の製造方法。

【請求項4】 粒径が $10 \mu m$ を超えるポリオルガノシロキサン粒子を得ようとする場合、ケイ素化合物またはその加水分解物を含む水性溶液の添加速度が、被添加溶液の体積1ミリリットルに対して0.01ミリリットル/分以下であること

を特徴とする請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載のポリオルガノシロキサン粒子の製造方法。

【請求項 5】 最終的に得られたポリオルガノシロキサン粒子の粒径が  $1 \sim 30 \mu m$ 、変動係数が 3 % 以下であることを特徴とする請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載のポリオルガノシロキサン粒子の製造方法。

【請求項 6】 請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の方法で得られたポリオルガノシロキサン粒子を、その中に含まれる有機基の分解温度より  $100^{\circ}C$  低い温度以上で、かつ当該有機基の分解温度未満の範囲において予備焼成した後、当該有機基の分解温度以上の温度で焼成処理することを特徴とするシリカ粒子の製造方法。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

###### 【発明の属する技術分野】

本発明は、ポリオルガノシロキサン粒子の製造方法およびシリカ粒子の製造方法に関する。さらに詳しくは、本発明は、液晶表示装置用スペーサや標準粒子などとして好適な粒径範囲 ( $1 \sim 30 \mu m$  程度) を満たし、かつ粒径分布が単分散のポリオルガノシロキサン粒子を、その都度、所望の粒径のものが得られるよう、簡便な操作によって短時間で収率よく製造する方法、およびこの方法で得られたポリオルガノシロキサン粒子を焼成処理し、液晶表示装置用スペーサや標準粒子などとして好適なシリカ粒子を製造する方法に関するものである。

##### 【0002】

###### 【従来の技術】

従来、粒径分布が単分散状のシリカ粒子（以下、単に単分散シリカ粒子ということがある）は、各種充填材やセラミックス原料などとして有用であることが知られているが、特に最近では、液晶表示装置のスペーサとしての用途が注目され、使用され始めている。

##### 【0003】

液晶表示装置のスペーサには、従来ガラスファイバーチップあるいは合成樹脂の微粒子が用いられてきた。しかしながらガラスファイバーチップはファイバー

径精度には優れているものの、その長さにばらつきが大きく、余りに長いものは目視され画質を低下するおそれがあり、またその端部が鋭利であるため、基板上に成形された配向膜や保護膜、カラーフィルターあるいは電気素子などを傷つけてしまうおそれがある。また、合成樹脂の微粒子は粒径精度が劣るため、液晶表示装置用スペーサとして要求される性能を満たし得ないことがある。したがって、より高度のギャップ精度を要求される場合には、粒径精度が良く、かつ球形で、基板上に形成された配向膜や保護膜、カラーフィルターあるいはITO導電膜等の電気素子を傷つけるおそれのないものが要求される。

#### 【0004】

これらの要求を満たすものとして、シリコンアルコキシドを加水分解・重縮合することによって得られたシリカ粒子が提案されている。このシリカ粒子は、

- (1) 純度が高く、溶出成分による液晶への影響が少ない
- (2) 粒径精度が良く、下式

$$C\ V\ (\%) = \frac{[\text{微粒子径の標準偏差 } (\mu\text{m})]}{[\text{平均粒径 } (\mu\text{m})]} \times 100$$

で得られるC V値（変動係数）を10%以下とすることができます

(3) ほとんど完全な真球にすることができるため、基板上に形成された配向膜や保護膜、カラーフィルターあるいはITO導電膜等の電気素子などを傷つけるおそれがないなどの利点を有している。

#### 【0005】

また、最近では、粒子にある程度の軟らかさを持たせて液晶セル内での粒子の固着性を改善させた、アルキルトリアルコキシラン（メチルトリアルコキシラン）のような非加水分解性のアルキル基（メチル基）を有するシリコンアルコキシドを加水分解、縮合して得られたポリオルガノシロキサン（ポリメチルシリセスキオキサン）粒子も液晶表示装置のスペーサーとして用いられている。

このようなポリメチルシリセスキオキサン粒子の製造方法として、メチルトリアルコキシランやその部分加水分解縮合物と、アンモニアやアミンを含む水溶液または水と有機溶剤との混合溶剤溶液とを、実質上混合することなく、2層状態を保持しながら反応させる方法が提案されている（特許文献1参照）。

## 【0006】

## 【特許文献1】

特公平4-70335号公報

しかしながら、この方法においては、生成するポリメチルシリセスキオキサン粒子の粒径は、仕込み時の下層中のアンモニアやアミンの濃度によって制御されるが、核粒子の生成が不確定なため、発生粒子核数にバラツキが生じやすく、同一反応条件で反応を行っても、最終的に得られる粒子の径が目的とする粒径となるない。例えば、平均粒径が $5 \mu\text{m}$ の粒子を得る目的で、同一条件で10回製造を行った場合、目的の粒径に対して40%程度（約±2.0  $\mu\text{m}$ ）のバラツキが生じる。

## 【0007】

一方、粒径分布が単分散であって、所望の粒径のものが得られるポリオルガノシロキサン粒子の製造方法が提案されている。（特許文献2参照）。

## 【0008】

## 【特許文献2】

特開2000-80598号公報

この方法は、メチルトリアルコキシランを加水分解、縮合させてポリオルガノシロキサン粒子からなるシード粒子を形成させた後、このシード粒子を成長させて、より大粒径のポリオルガノシロキサン粒子を製造するものであり、その際、ある特定の算出式を用いて、シード粒子の平均粒径と粒子成長溶液の濃度などから、目的最終粒径に応じて決定されるシード粒子液の希釀倍率を導出し、かかる希釀倍率によりシード粒子液を希釀して、これを粒子成長用液に添加することにより、目的とする粒径に応じたポリオルガノシロキサン粒子を製造することを特徴とするものである。

## 【0009】

しかし、この方法においては、製造バッチ毎に希釀倍率を算出し、希釀操作を行う必要があった。また、粒径が $4 \sim 10 \mu\text{m}$ 程度で粒径分布が単分散のポリオルガノシロキサン粒子は得られるものの、粒径の制御は $\mu\text{m}$ オーダーで行われ、 $\text{nm}$ オーダーレベルまで粒径を揃えようとする場合には、粒径の制御が難しかつ

た。また、一般に  $10 \mu\text{m}$  を超える大粒径のポリオルガノシロキサン粒子の製造は困難であり、単分散の粒径を有する大粒径のポリオルガノシロキサンを得る方法については、これまでほとんど報告されていなかった。

#### 【0010】

##### 【発明が解決しようとする課題】

このような事情のもとで、本発明の第1の目的は、液晶表示装置用スペーサや標準粒子などとして好適な粒径範囲 ( $1 \sim 30 \mu\text{m}$  程度) を満たし、かつ粒径分布が単分散のポリオルガノシロキサン粒子を、その都度所望の粒径のものが得られるように、簡便な操作によって短時間で収率よく製造する方法を提供することにある。

また、本発明の第2の目的は、ポリオルガノシロキサン粒子を焼成して、高い粒径精度 [低C V値、低い粒径のブレ (目的粒子の粒径 - 得られた粒子の粒径)] のシリカ粒子を、簡便な操作で短時間に製造する工業的に有利な方法を提供することにある。

#### 【0011】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者は、前記目的を達成するために銳意研究を重ねた結果、非加水分解性基と加水分解性のアルコキシル基がケイ素原子に結合したケイ素化合物を水性溶液とし、加水分解、縮合させてシード粒子液を調製したのち、前記ケイ素化合物またはその加水分解物を含む水性溶液を添加してシード粒子成長反応を行いつつ、連続的あるいは一定時間おきに粒径を測定することにより、第1の目的を達成し得ることを見出した。

#### 【0012】

また、本発明者は、ポリオルガノシロキサン粒子を加熱処理して、シリカ粒子を製造する際に、特定の温度で予備焼成したのち、ポリオルガノシロキサンの有機基の分解温度以上の温度で本焼成することにより、加熱処理時に認められる粒子の破壊強度の低下や粒子の割れが解消し、第2の目的を達成し得ることを見出した。

#### 【0013】

本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。

すなわち、本発明は、

(1) 一般式 (I)



(式中、 $R^1$ は非加水分解性基であって、炭素数1～20のアルキル基、(メタ)アクリロイルオキシ基若しくはエポキシ基を有する炭素数1～20のアルキル基、炭素数2～20のアルケニル基、炭素数6～20のアリール基または炭素数7～20のアラルキル基、 $R^2$ は炭素数1～6のアルキル基、nは1～3の整数を示し、 $R^1$ が複数ある場合、各 $R^1$ はたがいに同一であっても異なっていてもよく、 $OR^2$ が複数ある場合、各 $OR^2$ はたがいに同一であっても異なっていてもよい。)

で表されるケイ素化合物を、触媒存在下で加水分解、縮合してポリオルガノシロキサン粒子からなるシード粒子を形成させた後、前記一般式 (I) で表されるケイ素化合物またはその加水分解物を含む水性溶液を添加して、前記シード粒子の成長反応を行いつつ、連続的あるいは一定時間おきに粒径を測定し、目的粒径に達した時点で反応を停止させることを特徴とするポリオルガノシロキサン粒子の製造方法、

(2) 前記連続的あるいは一定時間おきに行われる粒径の測定が、反応溶液の一部を採取し、これと保護コロイド形成剤を接触させて反応溶液中の粒子に保護コロイドを形成させた後、コールター法で行われることを特徴とする上記 (1) に記載のポリオルガノシロキサン粒子の製造方法、

(3) ポリオルガノシロキサン粒子がポリメチルシリセスキオキサン粒子であることを特徴とする上記 (1) または (2) に記載のポリオルガノシロキサン粒子の製造方法、

(4) 粒径が $10 \mu m$ を超えるポリオルガノシロキサン粒子を得ようとする場合、ケイ素化合物またはその加水分解物を含む水性溶液の添加速度が、被添加溶液の体積1ミリリットルに対して0.01ミリリットル/分以下であることを特徴とする上記 (1) ～ (3) のいずれか1項に記載のポリオルガノシロキサン粒子の製造方法、

(5) 最終的に得られたポリオルガノシロキサン粒子の粒径が  $1 \sim 30 \mu\text{m}$ 、変動係数が 3 % 以下であることを特徴とする上記 (1) ~ (4) のいずれか 1 項に記載のポリオルガノシロキサン粒子の製造方法、および

(6) 上記 (1) ~ (5) のいずれか 1 項に記載の方法で得られたポリオルガノシロキサン粒子を、その中に含まれる有機基の分解温度より  $100^{\circ}\text{C}$  低い温度以上で、かつ当該有機基の分解温度未満の範囲において予備焼成した後、当該有機基の分解温度以上の温度で焼成処理することを特徴とするシリカ粒子の製造方法、

を提供するものである

#### 【0014】

##### 【発明の実施の形態】

まず、本発明のポリオルガノシロキサン粒子の製造方法について説明する。

本発明の方法においては、原料として、一般式 (I)



で表されるケイ素化合物が用いられる。

#### 【0015】

上記一般式 (I)において、 $R^1$ は炭素数  $1 \sim 20$  のアルキル基、(メタ) アクリロイルオキシ基若しくはエポキシ基を有する炭素数  $1 \sim 20$  のアルキル基、炭素数  $2 \sim 20$  のアルケニル基、炭素数  $6 \sim 20$  のアリール基又は炭素数  $7 \sim 20$  のアラルキル基を示す。ここで、炭素数  $1 \sim 20$  のアルキル基としては、炭素数  $1 \sim 10$  のものが好ましく、またこのアルキル基は直鎖状、分岐状、環状のいずれであってもよい。このアルキル基の例としては、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、イソプロピル基、 $n$ -ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などが挙げられる。(メタ) アクリロイルオキシ基若しくはエポキシ基を有する炭素数  $1 \sim 20$  のアルキル基としては、上記置換基を有する炭素数  $1 \sim 10$  のアルキル基が好ましく、またこのアルキル基は直鎖状、分岐状、環状のいずれであってもよい。この置換基を有するアルキル基の例としては、 $\gamma$ -アクリロイルオキシプロピル基、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシプロピル基、

$\gamma$ -グリシドキシプロピル基、3, 4-エポキシシクロヘキシル基などが挙げられる。炭素数2～20のアルケニル基としては、炭素数2～10のアルケニル基が好ましく、また、このアルケニル基は直鎖状、分岐状、環状のいずれであってもよい。このアルケニル基の例としては、ビニル基、アリル基、ブテニル基、ヘキセニル基、オクテニル基などが挙げられる。炭素数6～20のアリール基としては、炭素数6～10のものが好ましく、例えばフェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基などが挙げられる。炭素数7～20のアラルキル基としては、炭素数7～10のものが好ましく、例えばベンジル基、フェネチル基、フェニルプロピル基、ナフチルメチル基などが挙げられる。

#### 【0016】

一方、R<sup>2</sup>は炭素数1～6のアルキル基であって、直鎖状、分岐状、環状のいずれであってもよく、その例としては、メチル基、エチル基、n-ブロピル基、イソブロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などが挙げられる。

nは1～3の整数であり、R<sup>1</sup>が複数ある場合、各R<sup>1</sup>はたがいに同一であってもよいし、異なっていてもよく、またOR<sup>2</sup>が複数ある場合、各OR<sup>2</sup>はたがいに同一であってもよいし、異なっていてもよい。

#### 【0017】

前記一般式(I)で表されるケイ素化合物の例としては、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、メチルトリイソブロポキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、メチルフェニルジメトキシシランなどが挙げられる。これらの中で、特にメチルトリメトキシシランおよびビニルトリメトキシシランが好適である。

## 【0018】

本発明においては、原料として、前記一般式（I）で表されるケイ素化合物を1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

本発明の方法は、前記ケイ素化合物を水性溶液とし、触媒存在下で加水分解、縮合させ、ポリオルガノシロキサン粒子を形成させることにより得られたポリオルガノシロキサン粒子液をシード粒子液とし、これを上記ケイ素化合物の加水分解水性溶液により粒径を目的粒径まで成長、制御する方法であり、具体的には下記の操作を含む。

## 【0019】

- (1) シード粒子形成用液の調製
- (2) シード粒子の形成
- (3) 粒径成長・制御用液の調製
- (4) 目的粒径への成長、制御

および

- (5) 反応停止

以下、上記各操作について詳細に説明する。

## 【0020】

(1) シード粒子形成用液の調製

本発明の方法においては、シード粒子の形成および粒径の成長を、それぞれ均一系で実施するために、このシード粒子形成用液の調製に用いられるケイ素化合物としては、前記一般式（I）で表される化合物の中から、比重に関係なく、適宜選択して使用することができる。シード粒子の形成および粒径の成長を、それぞれ2層法で実施する場合には、ケイ素化合物として、水性媒体よりも比重の軽いものを用いることが必要であるので、原料の種類が制限されるのを免れないが、本発明においては、このような比重の制約がないので、原料の選択自由度が大きい。

## 【0021】

上記ケイ素化合物としては、水性媒体に対して混和性を有するものであれば特に制限はなく、上述の各種ケイ素化合物が用いられるが、なかでも水性媒体に溶

解しやすいもの、例えばメトキシ基を有するケイ素化合物が好適である。

また、水性媒体としては、水または水と水混和性有機溶剤との混合物を用いることができる。ここで、使用する水は陽イオンが少いほど好ましく、伝導度  $5 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$  以下であることが好ましい。

#### 【0022】

水混和性有機溶剤の例としては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールなどの低級アルコール類、アセトンなどのケトン類などが挙げられる。これらは単独で水と混合してもよいし、2種以上を組み合わせて水と混合してもよい。

このシード粒子形成用液の調製は、上記水性媒体中に、上記ケイ素化合物を添加し、通常  $0 \sim 50^\circ\text{C}$  程度の温度で攪拌して均一な水性溶液とすることにより行われる。この際、ケイ素化合物の濃度は、20質量%以下が好ましい。この濃度が20質量%を超えると、粒径分布の変動係数が大きくなり、濃度があまり低すぎると容積効率などが悪くなり、工業的に不利となる。より好ましい濃度は、5～15質量%の範囲である。

#### 【0023】

##### (2) シード粒子の形成

上記(1)で調製したシード粒子形成用液を攪拌しながら、触媒として、塩基性触媒、好ましくはアンモニアおよび/またはアミン含有水性溶液を一気に添加し、ケイ素化合物を加水分解、縮合させて、シード粒子を形成させ、シード粒子液とする。

アンモニアおよび/またはアミン含有水性溶液は、ゆっくり添加すると系が均一となり新たな核粒子が大量に発生してしまい粒径が小さくなるため、一気に添加することが好ましい。

#### 【0024】

アンモニアおよび/またはアミン含有水性溶液添加時の攪拌速度は、反応槽の大きさと羽根の形状・大きさにより適宜選択することができる。ここで、アミンとしては、例えばモノメチルアミン、ジメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、エチレンジアミンなどを好ましく挙げることができる。このアン

モニアやアミンは単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよいが、毒性が少なく、除去が容易で、かつ安価なことから、アンモニアが好適である。

#### 【0025】

また、アンモニアおよび／またはアミン含有水性溶液としては、水または水と水混和性有機溶剤との混合溶剤にアンモニアおよび／またはアミンを溶解した溶液が挙げられる。ここで、使用する水は陽イオンが少なければ良く、伝導度 $0.5 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 以下であることが好ましい。また、水混和性有機溶剤の例としては、前記(1)のシード粒子形成用液の調製についての説明において例示したものと同じものを挙げることができる。

このアンモニアおよび／またはアミン含有水性溶液の添加量は、シード粒子形成後のシード粒子液のpHが、好ましくは8.2～11.0の範囲になるように選定するのが有利である。

#### 【0026】

反応温度は、原料のケイ素化合物の種類などにより左右されるが、一般的には0～50℃の範囲で選ばれる。0℃より低いと使用する水性媒体が凍結してしまいその機能を発揮しなくなり、50℃以上で合成すると使用するアルコキシドが揮発してしまって収率が低下する。比較的大きな粒径(粒径10μm超～30μm程度)のポリオルガノシロキサン粒子を製造するときは5℃～30℃、小さな粒径(1μm～10μm)のポリオルガノシロキサン粒子を製造するときは35℃～40℃で製造することが好ましい。

#### 【0027】

シード粒子の形成時間は通常1時間以内で十分である。シード粒子を2層法で形成する場合には、4～10時間程度を要するが、本発明のように均一系による方法を採用すると、はるかに短時間でシード粒子を形成させることができる。

シード粒子形成後、得られたシード粒子の粒径が測定される。粒径の測定方法は特に限定されないが、コールター法や、光学顕微鏡ビデオミクロメーターにより測定することができ、測定操作の簡便性、迅速性からコールター法で測定することが好ましい。

## 【0028】

ここでコールター法とは、溶液中に分散している粒子の大きさを電気的に測定する装置を用いた測定方法をいう。本装置は、測定粒子を懸濁・分散させた電解液中に微細孔を有するチューブ（アパチャーチューブ）を設置したもので、アパチャーチューブの内側と外側に電極を置き、電解液を介して両電極間に電流が流れるように構成される。電解液中に分散した測定粒子が吸引され、アパチャーチューブの微細孔を通過する際、粒子体積に相当する電解液が置換されて両電極間の電気抵抗に変化が生じ、かかる抵抗変化を電圧パルスに変換し、これを增幅・検出して粒径測定を行うものである。

## 【0029】

粒径測定の際、粒子の懸濁に使用される保護コロイド形成剤としては、種々のものが使用できるが、ポリビニルアルコール水溶液を用いることが好ましい。

本発明は、目的最終粒径よりも粒径の小さなシード粒子を形成し、次いで粒径成長・制御用液により目的粒径まで成長させる方法に関する。一方、得られたシード粒子の粒径が目的最終粒径に比べて小さ過ぎる場合等は、適宜公知の方法、例えば特開2002-80598号公報記載の方法により、シード粒子を適当な粒径（目的最終粒径よりは小さい）まで成長させた後、下記粒径成長・制御用液による粒径成長・制御工程に付すことができる。

## 【0030】

(3) 粒径成長・制御用液の調製

粒径成長・制御用液としては、上記一般式（I）で表されるケイ素化合物またはその加水分解物を含む水性溶液が用いられる。

## 【0031】

一般式（I）で表されるケイ素化合物としては、前述した種々のケイ素化合物が挙げられる。また、一般式（I）で表されるケイ素化合物の加水分解物とは、一般式（I）で表される1～3個のアルコキシル基を有するケイ素化合物を部分的にまたは完全に加水分解したものである。

## 【0032】

ケイ素化合物またはその加水分解物を含む水性溶液の調製は、上記（1）のシ

ード粒子形成用液の調製に用いた水または水と水混和性有機溶剤との混合物や上記（2）のシード粒子の形成に用いたアンモニアおよび／またはアミン含有水性溶液を媒体として用いて行われる。

この粒径成長・制御用液の調製において、ケイ素化合物の種類、その濃度及び水性媒体の種類などは、前記シード粒子形成用液のそれらと同一のものを用いてもよいし、異なっていてもよいが、作業性や得られる粒子の性状などの点から、同一であるものが好ましい。

上記粒径成長・制御用液として用いられる一般式（I）で表されるケイ素化合物またはその加水分解物を含む水性溶液は、均一溶液の状態で、以下の反応に供せられる。

### 【0033】

#### （4）粒径の成長・制御

前記（2）で得られたシード粒子液に、前記（3）で得られた粒径成長・制御用液を攪拌しながら、添加し、粒径を目的粒径まで成長させる。

この際の反応温度は、原料のケイ素化合物の種類などに左右されるが、一般的には0～50℃の範囲で選ばれる。

粒径成長・制御用液の添加速度は、特に制限されないが、シード粒子を含む被添加溶液の体積1ミリリットルに対して0.02ミリリットル／分以下が好ましく、より好ましくは0.01ミリリットル／分以下である。大粒径（10μm超）のポリオルガノシロキサン粒子を得る場合は、前記添加速度が、被添加溶液の体積1ミリリットルに対して0.01ミリリットル／分を超えると、全体の粒子群内に微小粒子が発生するとともに、各粒子内部に屈折率の異なる部分を有する粒子が観察される場合があるので、被添加溶液の体積1ミリリットルに対して0.01ミリリットル／分以下とすることが好ましい。なお、上記屈折率の異なる部分を有する粒子は気泡を有していると考えられるため、以下気泡粒子と呼称する。

### 【0034】

本工程においては、所望の最終粒径に達するまで、粒径の測定が連続的または一定時間おきに行われる。ここで粒径の測定方法は特に限定されず、コールター

法や光学顕微鏡ビデオミクロメーターを用いた方法で測定することができるが、コールター法で測定する方が好ましい。コールター法による粒径の測定については、上記（2）のシード粒子の形成で詳説した通りである。

#### 【0035】

本発明における平均粒径とCV値は、以下の方法で算出した。

まずコールター法の測定結果から、予備的に、孤立した粒径分布ピーク幅を測定範囲として選択し、予備平均粒径値と $\sigma$ （標準偏差）を算出する。そして、その予備平均粒径値から、 $\pm 3\sigma$ の範囲を選択し、改めて、その範囲内において、平均粒径とCV値を算出した。

複数の孤立した粒径分布ピークが複数ある場合は、そのピーク毎に、算出を行った。

#### 【0036】

##### （5）反応の停止

上記（4）における粒径成長・制御用液の添加後から、連続的あるいは一定時間おきに粒径を測定し、目的とする粒径に到達したことが確認されたとき、粒径成長・制御用液の添加を停止し、アンモニアおよび／またはアミン含有水性溶液を添加して熟成を行う。この熟成は、原料のケイ素化合物の種類にもよるが、通常0～50℃の範囲の温度において、6～24時間程度行われる。

#### 【0037】

2層法を採用して粒径を成長させる場合、通常6～10時間程度を要するが、本発明においては、粒径の成長、制御は、一般に3時間以内で十分であり、はるかに短時間で粒径を成長させることができる。2層法の場合、上層のケイ素化合物が、空気中の水分などによって自己縮合を起こして変質し、例えば飴状になって攪拌翼に巻き付いたりして、粒径の成長に使用されるケイ素化合物量が低下し、所望の粒径を有する粒子が得られない場合があるが、本発明の方法では、均一系で粒径を成長させるので、このような問題は生じない。

また、本発明においては、粒径成長・制御用液の添加に際しシード粒子形成用液の希釀率の算出や希釀操作を必要とせず、簡便な操作によりポリオルガノシロキサン粒子の製造が可能となる。更に、得られるポリオルガノシロキサン粒子の

粒径が  $n$  m オーダーで制御可能となる。

#### 【0038】

本発明においては、上記（5）の反応の停止後、常法に従い生成した粒子を充分に洗浄したのち、必要ならば分級処理を行い、極大粒子または極小粒子を取り除き、乾燥処理を行う。分級処理方法としては特に制限はないが、粒径により沈降速度が異なるのを利用して分級を行う湿式分級法が好ましい。乾燥処理は、通常  $100 \sim 200$  °C の範囲の温度で行われる。本発明においては、この乾燥処理において、粒子の凝集が実質上生じることはない。

このようにして、目的最終粒径のポリオルガノシロキサン粒子が、高い収率で得られる。

#### 【0039】

このような本発明の方法で得られたポリオルガノシロキサン粒子は、平均粒径が、  $1 \sim 30 \mu\text{m}$ 、好ましくは  $3 \sim 25 \mu\text{m}$ 、更に好ましくは  $3 \sim 20 \mu\text{m}$  であり、また、粒度分布の変動係数（C V 値）が、3 % 以下、好ましくは 2. 5 % 以下であって、真球状の単分散粒子である。

#### 【0040】

次に、本発明のシリカ粒子の製造方法について説明する。

この方法は、ポリオルガノシロキサン粒子を焼成処理して、その中に含まれる有機基を分解し、シリカ粒子を製造する方法であって、上記ポリオルガノシロキサン粒子として、前述の製法で得られたポリオルガノシロキサン粒子を用いる。

#### 【0041】

この方法においては、前述の方法で得られたポリオルガノシロキサン粒子を、その中に含まれる有機基の分解温度より  $100$  °C 低い温度以上で、かつ当該有機基の分解温度未満の範囲の温度において予備焼成処理したのち、当該有機基の分解温度以上の温度で焼成処理してシリカ粒子を製造する。

#### 【0042】

上記ポリオルガノシロキサン粒子に含まれる有機基の分解温度以上の温度に直ちに昇温して焼成すると、当該有機基の分解、脱離が急激に起こり、粒子の破壊強度が低下したり、場合によっては急激な収縮に耐えきれず、粒子が割れるなど

、好ましくない事態を招来することがある。しかし、本発明のように、当該有機基の分解温度より100℃低い温度以上で、かつ当該有機基の分解温度未満の範囲の温度で予備焼成処理を行ってから、当該有機基の分解温度以上の温度で焼成処理することにより、上記の好ましくない事態を回避することができる。焼成時間の選定は、ポリオルガノシロキサン粒子を構成する有機基の種類に依存しており、熱分解しやすい有機基を有する場合、比較的低い温度で処理するのが望ましく、反対に熱分解しにくい有機基を有する場合には高温で処理するのが好ましい。いずれにしても、必要となる破壊強度や弾性率に応じて最適な条件を選定すればよい。具体的には、ポリメチルシルセスキオキサン（PM SO）粒子の場合、250～350℃の範囲の温度において3～50時間程度保持して予備焼成処理を行ったのち、500～1300℃の範囲の温度において3～50時間程度保持して焼成処理し、有機基を完全に分解する。

#### 【0043】

上記焼成処理における雰囲気としては、有機基を酸化分解してシリカ化するために、酸素濃度が一定以上、例えば10容量%以上であることが好ましい。また、焼成装置については特に制限はなく、電気炉やロータリーキルンなど公知の焼成装置を用いることができる。

#### 【0044】

##### 【実施例】

次に、本発明を実施例により、さらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

#### 【0045】

##### 実施例1

###### （1）シード粒子形成用液の調製

攪拌装置を据え付けた5000ml容のセパラブルフラスコ中に、イオン交換水2500g、メチルトリメトキシシラン（以下、MTMSと略記する。）250gを加え、30℃に温度調整した恒温槽内で、100rpmで攪拌した。MTMS添加当初は、水溶液中に油滴の状態で分散していたが、約3時間後、MTMSは完全に溶解して均一溶液となり、これをシード粒子形成用液とした。

## 【0046】

## (2) シード粒子の形成

攪拌速度を30 rpmに下げ、上記(1)で調製したシード粒子形成用液に、1モル／リットル アンモニア水25ミリリットルを一気に添加した。アンモニア水を添加してから1分後には、ポリメチルシルセスキオキサン粒子が生成し、溶液が白濁した。

添加30分後と40分後にシード粒子液を各0.2ミリリットル採取し、これに0.1質量%ポリビニルアルコール水溶液2ミリリットルを加え、直ちにコールター・カウンター マルチサイザーII型(コールター社製)を用い、コールター法で、50000個の粒子の粒径を測定した。その結果、両シード粒子液共に平均粒径は2.85 μm (CV値2.24%) であり、粒子成長が終了していることを確認できたが、目的最終粒径3.00 μmより0.15 μm小さかった。

## 【0047】

## (3) 粒径成長・制御用液の調製

攪拌装置を据え付けた5000ml容のセパラブルフラスコ中において、イオン交換水2500g、MTMS 250gを加え、30℃に温度調整した恒温槽内で、100 rpmで攪拌した。MTMS添加当初は、水溶液中に油滴の状態で分散していたが、約3時間後、MTMSは完全に溶解して均一な溶液となり、これを粒径成長・制御用液とした。

## 【0048】

## (4) 粒径の成長・制御

目的最終粒径に達しなかった上記(2)のポリメチルシルセスキオキサンシード粒子液に上記(3)の粒径成長・制御用液を10ミリリットル／分(被添加溶液の体積1ミリリットルに対して0.0036ミリリットル／分)の速度で定量ポンプを用いて滴下、混合を開始した。

粒径が0.15 μm大きくなるまで、(2)と同様の条件で、コールター法により粒径成長を5分おきに観察した。滴下開始から、粒径成長用液を900ミリリットル添加した段階で、目的とする3.00 μm (CV値2.07%) のポリメチルシルセスキオキサン粒子が得られていることが分かった。

## 【0049】

## (5) 反応の停止

直ちに粒径成長・制御用液の添加を止め、25質量%アンモニア水15gとイオン交換水35gの混合溶液を定量ポンプにて滴下して熟成を室温で16時間行った。

## 【0050】

## (6) 微小分級および乾燥

(5) で得られたポリメチルシルセスキオキサン粒子含有溶液を、遠心分離処理して粒子を分離し、その後メタノール中で超音波を照射した後、デカンテーションを行う操作を複数回繰り返すことによって、微小粒子を除去した。残ったポリメチルシルセスキオキサン粒子を風乾した後、残留メタノールを除去するため150℃に加熱して乾燥させた。

このようにして得られたポリメチルシルセスキオキサン粒子を、(2)と同様にコールター法で粒径測定を行った結果、平均粒径3.00μm(CV値2.01%)であった。

## 【0051】

## 比較例1

実施例1の(1)シード粒子形成用液の調製、(2)シード粒子の形成に記載した操作と同内容の操作を行った。

その結果、平均粒径2.85μm(CV値2.24%)のポリオルガノシロキサン粒子が得られたが、目的最終粒径3.00μmより0.15μm小さかった。

実施例1と比較例1の対比により、本発明においては、粒径分布が単分散のポリオルガノシロキサン粒子を、nmオーダーで粒径調製して製造可能なことが分かる。

## 【0052】

## 実施例2

## (1) シード粒子形成用液の調製

攪拌装置を据え付けた10000ml容のセバラブルフラスコ中に、イオン交

換水5000g、MTMS500gを加え、30℃に温度調整した恒温槽内で、100rpmで攪拌した。MTMS添加当初は、水溶液中に油滴の状態で分散していたが、約3時間後、MTMSは完全に溶解して均一溶液となり、これをシード粒子形成用液とした。

#### 【0053】

##### (2) シード粒子の形成

恒温槽の温度を10℃に、攪拌速度を30rpmに下げ、上記(1)で調製したシード粒子形成用液に、1モル／リットル アンモニア水5.0ミリリットルを一気に添加した。アンモニア水を添加してから15分後には、ポリメチルシリセスキオキサン粒子が生成し、溶液が白濁した。

添加60分後と70分後にシード粒子液を各0.2ミリリットル採取し、これに0.1質量%ポリビニルアルコール水溶液2ミリリットルを加え、直ちに実施例1の(2)と同様にしてコールター法にて、50000個の粒子の粒径を測定した。その結果、両シード粒子液共に平均粒径は8.20μm(CV値2.05%)であり、粒子成長が終了していることを確認できたが、目的最終粒径11.00μmより2.80μm小さかった。

#### 【0054】

##### (3) 粒径成長・制御用液の調製

攪拌装置を据え付けた10000ml容のセパラブルフラスコ中に、イオン交換水5000g、MTMS500gを加え、30℃に温度調製した恒温槽内で、100rpmで攪拌した。MTMS添加当初は、水溶液中に油滴の状態で分散していたが、約3時間後、MTMSは完全に溶解して均一な溶液となった。その後、恒温槽を10℃に調整し、前記MTMS溶解溶液が10℃になるまで攪拌し、これを粒径成長・制御用液とした。

#### 【0055】

##### (4) 粒径の成長、制御

目的最終粒径に達しなかった上記(2)のポリメチルシリセスキオキサンシード粒子液の半分を、攪拌装置を据え付けた10000ml容のセパラブルフラスコに慎重に移し換えた後、10℃に温度調整した恒温槽内で、30rpmで攪拌

した。上記（3）の粒径成長・制御用液を25ミリリットル／分（被添加溶液の体積1ミリリットルに対して0.009ミリリットル／分）の速度で定量ポンプを用いて滴下、混合を開始した。

粒径が2.80 $\mu\text{m}$ 大きくなるまで、（2）と同様の条件で、コールター法により粒径成長を5分おきに観察した。滴下開始から、粒径成長用液を4800ミリリットル添加した段階で、目的とする11.00 $\mu\text{m}$ （CV値1.99%）のポリメチルシルセスキオキサン粒子が得られていることが分かった。

#### 【0056】

##### （5）反応の停止

直ちに粒径成長・制御用液の添加を止め、25質量%アンモニア水15gとイオン交換水35gの混合溶液を定量ポンプにて滴下して熟成を室温で16時間行った。

#### 【0057】

##### （6）微小分級および乾燥

（5）で得られたポリメチルシルセスキオキサン粒子含有溶液を、遠心分離処理して粒子を分離し、その後メタノール中で超音波を照射した後、デカンテーションを行う操作を複数回繰り返すことによって、微小粒子を除去した。残ったポリメチルシルセスキオキサン粒子を風乾した後、残留メタノールを除去するため150℃に加熱して乾燥させた。

このようにして得られたポリメチルシルセスキオキサン粒子を、（2）と同様にコールター法で粒径測定を行った結果、平均粒径11.00 $\mu\text{m}$ （CV値1.81%）であった。

#### 【0058】

##### 比較例2

実施例2の（1）シード粒子形成用液の調製、（2）シード粒子の形成に記載した操作と同内容の操作を行った。

その結果、平均粒径8.20 $\mu\text{m}$ （CV値2.05%）のポリオルガノシロキサン粒子が得られたが、目的最終粒径11.00 $\mu\text{m}$ より2.80 $\mu\text{m}$ 小さかった。

実施例2より、本発明においては、粒径が $10\text{ }\mu\text{m}$ を超える大粒径のポリオルガノシロキサン粒子の製造が可能なことが分かり、また実施例2と比較例2との対比により、粒径分布が単分散のポリオルガノシロキサン粒子を、 $n\text{m}$ オーダーで粒径調製して製造可能なことが分かる。

### 【0059】

#### 実施例3

(1) シード粒子形成用液の調製、(2) シード粒子の形成、(3) 粒径成長・制御用液の調製および(4) 粒径の成長、制御

目的最終粒径に達しなかった上記実施例2の(2)で得られたポリメチルシリセスキオキサンシード粒子液の半分を、攪拌装置を据え付けた $10000\text{mL}$ 容のセパラブルフラスコに慎重に移し換えた後、 $10\text{ }^\circ\text{C}$ に温度調整した恒温槽内で、 $30\text{ rpm}$ で攪拌した。この溶液に対し、上記実施例2の(3)で調製した粒径成長・制御用液を $50\text{ミリリットル/分}$ （被添加溶液の体積 $1\text{ミリリットル}$ に対して $0.018\text{ミリリットル/分}$ ）の速度で定量ポンプを用いて滴下、混合を開始した。

粒径が $2.80\text{ }\mu\text{m}$ 大きくなるまで、実施例2の(2)と同様の条件で、コールター法により粒径成長を5分おきに観察した。滴下開始から、粒径成長用液を $4800\text{ミリリットル}$ 添加した段階で、目的とする $11.00\text{ }\mu\text{m}$ （CV値 $1.88\%$ ）のポリメチルシリセスキオキサン粒子が得られていることが分かった。

### 【0060】

#### (5) 反応の停止

直ちに粒径成長・制御用液の添加を止め、 $25\text{質量\%}$ アンモニア水 $15\text{g}$ とイオン交換水 $35\text{g}$ の混合溶液を定量ポンプにて滴下して熟成を室温で16時間行った。得られた粒子を光学顕微鏡で観察したところ、気泡粒子の発生が確認された。

実施例3より、本発明においては、粒径が $10\text{ }\mu\text{m}$ を超える大粒径のポリオルガノシロキサン粒子の製造が可能なことが分かり、また実施例3と比較例2との対比により、粒径分布が単分散のポリオルガノシロキサン粒子を、 $n\text{m}$ オーダーで粒径調製して製造可能なことが分かる。

更に、実施例2と実施例3の対比により、大粒径のポリオルガノシロキサン粒子を製造する場合には、粒径成長・制御溶液の添加速度が、被添加溶液の体積1ミリリットルに対して0.01ミリリットル/分を超える場合には気泡粒子が発生することが分かる。

#### 【0061】

##### 実施例4

実施例1で得られた平均粒径が3.00  $\mu\text{m}$ のポリメチルシリセスキオキサン粒子を乾燥させた後、空気流量1リットル/分の条件で、室温から340℃まで昇温し、その温度で12時間保持して予備焼成したのち、540℃まで昇温し、その温度で12時間保持して本焼成して、シリカ粒子を得た。本焼成後、室温まで冷却し、焼成粒子を取り出した。この焼成粒子についてコールター法にて観察したところ、平均粒径が2.50  $\mu\text{m}$ 、CV値が2.10%であった。

#### 【0062】

##### 【発明の効果】

本発明の方法によれば、比較的大きな粒径範囲（1～30  $\mu\text{m}$ 程度）を満たし、かつ粒径分布が単分散のポリオルガノシロキサン粒子を、その都度、所望の粒径のものが得られるように、短時間で収率よく、シード粒子成長用液の希釀操作等を必要としない簡便な操作により、製造することができる。この方法で得られたポリオルガノシロキサン粒子は、液晶表示装置用スペーサや標準粒子などとして好適である。

また、本発明の方法によれば、上記方法で得られたポリオルガノシロキサン粒子を、特定の条件で焼成処理することにより、液晶表示装置用スペーサや標準粒子などとして好適な粒径を有し、かつ粒径分布が高度に単分散なシリカ粒子を、簡便な操作で短時間に製造することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 特に液晶表示装置用スペーサとして好適な、比較的大きな粒径（1～30  $\mu$ m程度）を有し、かつ粒径分布が単分散のポリオルガノシロキサン粒子を、nmオーダーで所望の粒径のものが得られるように、効率よく製造する方法を提供する。

【解決手段】

非加水分解性基と加水分解性のアルコキシリル基がケイ素原子に結合したケイ素化合物を水性溶液とし、加水分解、縮合させてシード粒子液を調整したのち、前記ケイ素化合物またはその加水分解物を含む水性溶液を添加してシード粒子成長反応を行いつつ、連続的あるいは一定時間おきに粒径を測定することにより、ポリオルガノシロキサン粒子を製造する。

【選択図】 なし

特願 2003-050417

ページ： 1/E

出願人履歴情報

識別番号 [000120010]

1. 変更年月日 1990年 8月 7日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都中央区東日本橋1丁目1番7号  
氏 名 宇部日東化成株式会社

出証番号 出証特2004-3024632